

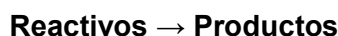
Cálculos estequiométricos

Reacciones químicas y ecuaciones

Una **reacción química** es un proceso en el cual una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias diferentes. Las reacciones químicas se representan utilizando **ecuaciones químicas**. En una ecuación química se utilizan fórmulas químicas para representar a las sustancias iniciales denominadas **reactivos** y a las sustancias formadas como resultado de dicha reacción denominadas **productos**. Además se utiliza una flecha entre las fórmulas de los reactivos y de los productos, que significa “produce”, y signos “+” entre las fórmulas de los reactivos y de los productos. El signo a la izquierda significa “reacciona con” y a la derecha significa “junto a”.

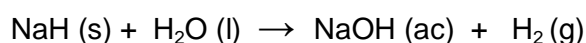
En una ecuación química se indica el estado físico de los reactivos y de los productos mediante las letras g, l, s y ac, escritas entre paréntesis, para indicar si las sustancias se encuentran en estado gaseoso, líquido, sólido y/o disueltas en solución acuosa, respectivamente.

En forma general:



De acuerdo con la ley de conservación de masa, las ecuaciones químicas tienen que estar **balanceadas**, es decir que el número de átomos de cada tipo de elemento en los reactivos y productos debe ser el mismo. En las reacciones químicas no se crean o destruyen átomos, se reordenan formando partículas diferentes.

Por ejemplo el hidruro de sodio reacciona con el agua formando hidróxido de sodio y agua. El proceso se representa por la siguiente ecuación:



A partir de la ecuación química propuesta, es posible observar que el número de átomos de cada elemento a cada lado de la flecha, coincide. En los casos en que los números de átomos no coinciden, hay que balancear la ecuación, por medio de coeficientes estequiométricos, para lo cual existen distintos métodos. Al hacerlo, es necesario tener en cuenta la siguiente clasificación:

- **Reacciones** en las que **no hay cambios** en el número de oxidación de los elementos, entre los reactivos y los productos. Las ecuaciones químicas de estas reacciones pueden igualarse por tanteo.
- **Reacciones** en las que **hay cambios** en los números de oxidación de los elementos. Este tipo de reacciones se denomina reacciones de óxido-reducción o reacciones redox. Para balancear las ecuaciones redox se utiliza el método ion-electrón.

Química

Se denomina **oxidación** al proceso por el cual un átomo de un elemento pierde electrones, aumentando su número de oxidación.

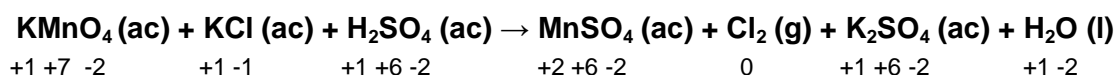
Se denomina **reducción** al proceso por el cual un átomo de un elemento gana electrones, disminuyendo su número de oxidación.

Los procesos de oxidación y reducción siempre ocurren de manera simultánea (cuando una especie se reduce, otra necesariamente se oxida).

Por lo tanto, una reacción redox implica la **transferencia de electrones** de la especie (átomo, molécula o ion) que se oxida a la especie que se reduce.

Es importante saber, que un **agente oxidante** es aquella sustancia que se reduce y produce la oxidación de otra sustancia y un **agente reductor** es aquella sustancia que se oxida y produce la reducción de otra sustancia.

Para saber si una especie se oxida o se reduce hay que tener en cuenta el número de oxidación de los todos los elementos que intervienen en la reacción, para lo cual se utilizan las reglas de asignación de los números de oxidación (unidad 2: uniones químicas). Por ejemplo, para determinar si la ecuación que se detalla a continuación representa un proceso redox, asignamos los números de oxidación de todos los elementos.



Se observa que se modifican los números de oxidación de los elementos cloro y manganeso. El **Cl⁻ del KCl se oxida a Cl₂** y el **Mn del KMnO₄ se reduce a Mn²⁺ en el MnSO₄**. Por lo tanto, es una reacción de óxido-reducción.

Cálculos estequiométricos

La **estequiometría** es una rama de la química que trata las relaciones cuantitativas entre las sustancias involucradas en las reacciones químicas.

En toda ecuación química es importante:

a) escribir las fórmulas de las sustancias de forma correcta y balancear la ecuación, en caso de que no esté balanceada.

b) interpretar el significado de la ecuación. Los coeficientes estequiométricos, a nivel submicroscópico, indican el número de partículas (iones, átomos o moléculas) de cada sustancia que intervienen en la reacción y, a nivel macroscópico, el número de moles (cantidad de sustancia) de cada una. A partir de estos datos es posible establecer relaciones cuantitativas entre distintas magnitudes de las diferentes sustancias.

Las relaciones estequiométricas que brindan las ecuaciones químicas son las que permiten realizar los cálculos correspondientes, por eso es importante interpretarlas y escribirlas.



Química

Por ejemplo calculamos la masa de oxígeno necesaria para reaccionar estequiométricamente con 10 gramos de hidrógeno y formar agua.

Ecuación balanceada	$2 \text{ H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$		
Relaciones estequiométricas	2 mol 4,00 g	1 mol 32,0 g	2 mol $2 \times 18,0 \text{ g} = 36,0 \text{ g}$
Datos del ejercicio e incógnita	10,0 g	¿masa?	

A partir de las relaciones estequiométricas y los datos del ejercicio es posible plantear:

Con 4,00 g de H_2 "reaccionan estequiométricamente" 32,0 g de O_2
 10,00 g de H_2 "reaccionan estequiométricamente" x= 80,0 g de O_2

En consecuencia, es posible conocer la masas o cantidad de reactivo necesaria para reaccionar con una determinada masa o cantidad de otro reactivo, como también la masa o cantidad de producto que puede obtenerse a partir de una determinada masa o cantidad de reactivo utilizando **cálculos estequiométricos**.

Para la reacción planteada es posible calcular la masa de agua que se forma a partir de 10 gramos de H_2 .

Con 4,00 g de H_2 "se forman" 36,0 g de H_2O
 10,0 g de H_2 "se forman" x= 90,0 g de H_2O

Pureza

La pureza de una muestra se expresa en porcentaje y es la masa de sustancia (pura) presente cada 100 g de muestra o mineral. Para el cálculo del porcentaje de pureza, es posible utilizar la siguiente expresión:

$$\% \text{ pureza} = \frac{\text{masa de reactivo}}{\text{masa de muestra}} \cdot 100$$

Por ejemplo, se calienta 800 g de una muestra de MgCO_3 de 92,0 % de pureza. Calcular el volumen de dióxido de carbono que se obtiene si se lo recoge a 57,0 °C y ejerce una presión de 2,00 atm. La ecuación que representa el proceso es:





Química

Para el cálculo estequiométrico de un producto a partir de la masa de una muestra o mineral, es necesario determinar la masa de reactivo que se encuentra en la muestra o en el mineral a partir del porcentaje de pureza, pues lo que reacciona es la masa (pura) del reactivo.

La masa de la muestra, 800 g, no son solo MgCO_3 , sino que contiene otras sustancias denominadas impurezas, motivo por el cual se determina la masa de MgCO_3 .

$$\begin{aligned} 100 \text{ g de muestra} &\text{ "contiene" } 92,0 \text{ g de } \text{MgCO}_3 \\ 800 \text{ g de muestra} &\text{ "contiene" } x = 736 \text{ g de } \text{MgCO}_3 \text{ (puro)} \end{aligned}$$

Cálculo del volumen de gas

Ecuación balanceada	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{MgO}(\text{s})$		
Relaciones estequiométricas	1 mol 84,0 g	1 mol 44,0 g	1 mol 40,0 g
Datos del ejercicio e incógnita	800 g muestra 92,0 % pureza 736 g	¿V? 57,0 °C 2,00 atm	

con 84,0 g MgCO_3 "se obtiene" 1 mol de CO_2
 736 g MgCO_3 "se obtienen" $x = 8,76$ moles de CO_2

Para determinar el volumen de gas, se utiliza la ecuación:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{8,76 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 330 \text{ K}}{2,00 \text{ atm}} = 118,6 \text{ dm}^3$$

Reactivo limitante



Química

El **reactivo limitante** es el reactivo que se consume primero en la reacción y que limita la cantidad de producto que se puede formar. **Recordar** que es conveniente realizar el cálculo de la cantidad de producto formado a partir del reactivo limitante.

El cálculo del reactivo limitante se realiza siempre que se informen datos (masa, cantidad, volumen de sc) de por lo menos dos de los reactivos que intervienen en la reacción.

Por ejemplo determinar el reactivo limitante si se hacen reaccionar 47,5 g de flúor con 30,0 mL de agua ($\rho = 1\text{ g/mL}$) según la siguiente ecuación:

Ecuación balanceada	$2\text{ F}_2(\text{g}) + 2\text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{ HF}(\text{ac}) + \text{O}_2(\text{g})$			
Relaciones estequiométricas	2 mol 76,0 g	2 mol 36,0 g	4 mol	1 mol
Datos del ejercicio	47,5 g	30 mL ($\rho = 1\text{ g/mL}$)		

Incógnita ¿Rvo limitante?

Dado que se informan datos de los dos reactivos, hay que determinar cuál es el reactivo limitante.

Con 76,0 g de F_2 "reaccionan estequiometéricamente" 36,0 g de H_2O

47,5 g de F_2 "reaccionan estequiometéricamente" $x = 22,5$ g de H_2O

Conclusión, para que reaccionen los 47,5 g de F_2 se necesitan sólo 22,5 g de H_2O de los 30,0 g de los que se dispone, por lo tanto sobra agua. En este caso el agua es el reactivo en exceso, y el F_2 es el reactivo limitante.

Rendimiento

El % de **rendimiento** indica la cantidad de producto que se obtiene en la práctica en relación a la cantidad teórica que debería obtenerse según la ecuación estequiométrica. La relación estequiométrica que brinda la ecuación, la cantidad, en moles, y/o la masa de los productos corresponde a un 100 % de rendimiento, es decir, es la máxima cantidad posible de producto que se puede obtener en la reacción.

El rendimiento es un concepto que se aplica a los productos de la reacción, nunca a los reactivos.

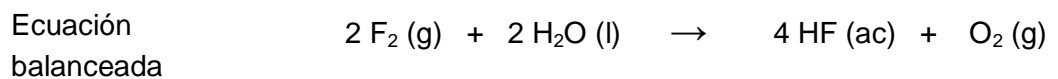
Para el cálculo del porcentaje de rendimiento, es posible utilizar la siguiente expresión:

$$\% \text{ Rto} = \frac{\text{masa o cantidad de producto obtenida}}{\text{masa o cantidad de producto esperada}} \cdot 100$$



Química

Por ejemplo, se desea conocer qué cantidad de HF se obtiene si en el ejemplo anterior la reacción se produce con un 85,0 % de rendimiento.



Relaciones estequiométricas	2 mol 76,0 g	2 mol 36,0 g	4 mol	1 mol
-----------------------------	-----------------	-----------------	-------	-------

Datos del ejercicio e incógnita	47,5 g	30 mL ($\rho = 1 \text{ g/mL}$)	Rto 85,0 %	¿cantidad?
	Rvo Limitante			

76,0 g F_2 "reaccionan formando" 4,00 mol HF

47,5 g F_2 "reaccionan formando" $x = 2,50$ mol HF (cantidad esperada, Rto al 100 %)

Dado que se informa que el rendimiento es del 85,0 %, se calcula la cantidad obtenida.

100 % Rto. ----- 2,50 mol HF

85,0 % Rto. ----- $x = 2,125$ mol HF $\rightarrow 2,13$ mol HF



Cinética Química

La *cinética química* es el área de la química que tiene relación con la rapidez, o velocidad con que ocurre una reacción. La cinética se refiere a la velocidad de una reacción, o la *velocidad de reacción*, que es el cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto al tiempo.

Podemos representar de forma general una reacción mediante la siguiente expresión

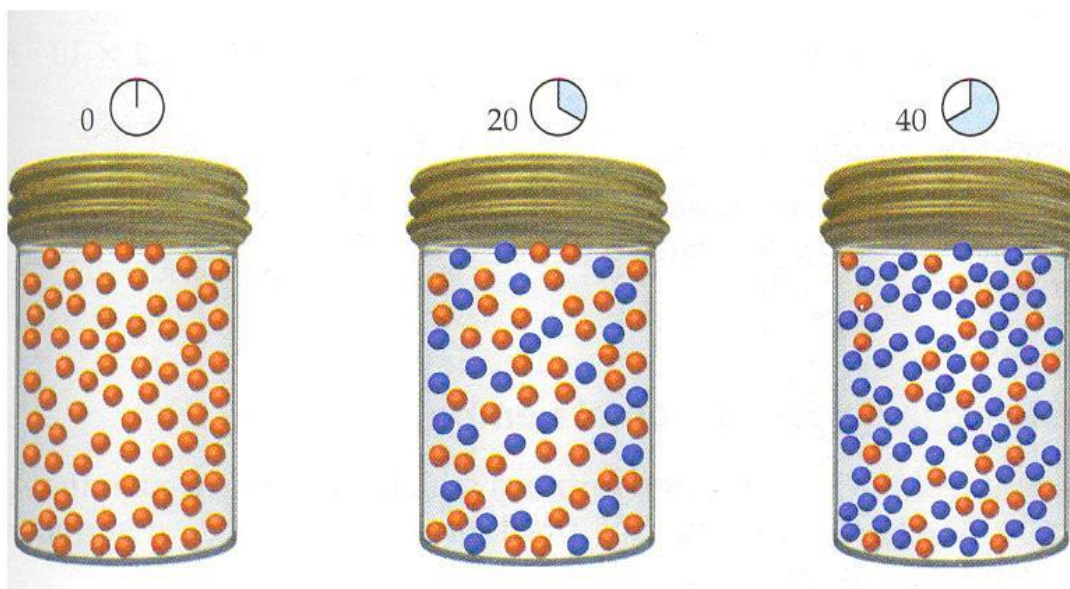


Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción los reactivos se consumen mientras que se forman los productos. Se puede seguir el progreso de una reacción al medir, ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

Para una reacción sencilla, donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B



Podemos representar a las moléculas de A con esferas rojas y a las de B con esferas azules. Así, el cambio en el tiempo de la concentración de cada especie puede ilustrarse de la siguiente manera:



Se puede observar la disminución en el número de moléculas de A y el aumento en el número de moléculas de B, a medida que transcurre el tiempo.

En general, la velocidad se expresa en términos del cambio en la concentración respecto del tiempo.



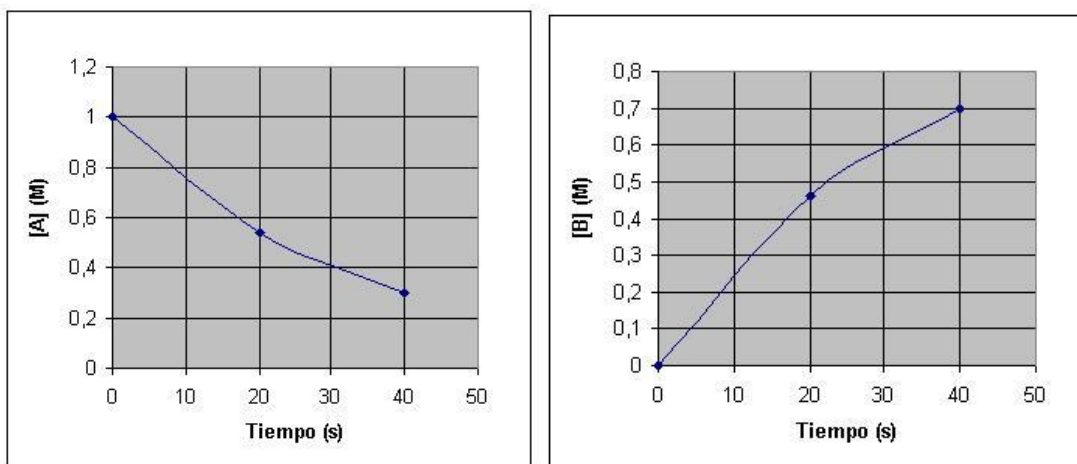
Química

Para nuestro ejemplo,

$$velocidad = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad velocidad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración molar en un determinado período de tiempo Δt .

Se puede representar gráficamente la evolución del sistema como se muestra a continuación, para cada sustancia. La concentración de A disminuye, mientras la concentración de B, aumenta.



En reacciones donde la relación estequiométrica no es 1:1 la expresión de la velocidad debe considerarse con cuidado. Por ejemplo, en la reacción



Dos moles de A se transforman en un mol de B, por lo tanto la velocidad de transformación de A es el doble de la de formación de B. Por lo tanto, las velocidades pueden expresarse de la siguiente manera:

$$velocidad^* = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad velocidad = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

*El signo negativo se utiliza ya que la variación de concentración es negativa en el caso de los reactivos y la velocidad debe ser una magnitud positiva.

En general, para la reacción





Química

La velocidad está dada por:

$$velocidad = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Puede establecerse una constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos, k.

$$k = \frac{velocidad}{[reactivos]}$$

Y teniendo en cuenta esta constante, denominada constante de velocidad (que varía sólo al cambiar la temperatura) podemos expresar la *ley de la velocidad* como *la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos, elevadas a alguna potencia*.

Para el caso general que ya mencionamos,

$$velocidad = k[A]^x [B]^y$$

donde x e y son valores que se determinan experimentalmente. La suma de estos exponentes (que no tienen porqué coincidir con los coeficientes estequiométricos) se conoce como *orden de reacción*.

- Si una reacción es de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración de los reactivos y es igual a la constante de velocidad, k.
- Si una reacción es de orden uno, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de uno de los reactivos.

En aquellas reacciones que se producen en varios pasos, la velocidad del paso más lento determina la velocidad de la reacción. El conocimiento de los mecanismos de reacción y de las velocidades de reacción resulta imprescindible para entender las rutas metabólicas, por ejemplo.



Equilibrio Químico

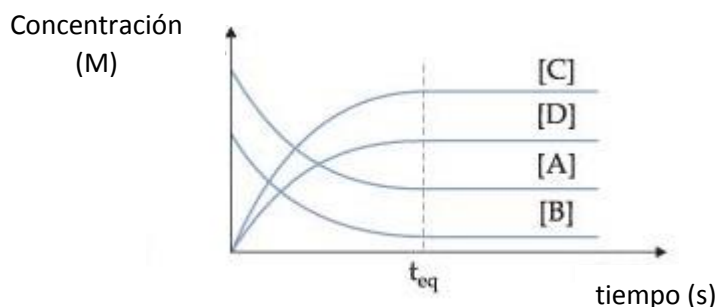
El equilibrio químico es un estado de la reacción química en el cual existe un cambio a nivel molecular, que macroscópicamente resulta indetectable. Todos los equilibrios químicos son equilibrios dinámicos, en los que tienen lugar simultáneamente una reacción directa y su inversa a la misma velocidad y no existe una conversión neta de reactivos a productos ni de productos a reactivos.

Para que un sistema esté en equilibrio deben estar presentes **todas** las especies químicas que participan de la reacción

Podemos representar la evolución del sistema



mediante un gráfico en el que se puede observar que la concentración de los reactivos disminuye mientras la concentración de productos aumenta hasta llegar al equilibrio (indicado por la línea de puntos), donde las concentraciones permanecen constantes en el tiempo.



Para $K_c > 1$

La constante de equilibrio químico

Considerando la siguiente reacción reversible:



En el estado inicial existen sólo los reactivos A y B. La velocidad de reacción de A y B (o de formación de C y D) es v_1 .

$$v_1 = k_1 [A]^x [B]^y$$

A medida que comienzan a formarse los productos C y D, éstos se transforman en reactivos. La velocidad de reacción de C y D (o de formación de A y B) es v_2 .

$$v_2 = k_2 [C]^z [D]^w$$



Química

Cuando se alcanza el estado de equilibrio $v_1 = v_2$ y las concentraciones permanecen invariantes en el tiempo.

Si $v_1 = v_2$, entonces $k_1 [A]^x [B]^y = k_2 [C]^z [D]^w$

En ese momento los coeficientes estequiométricos coinciden con el orden de la reacción de manera que

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

La relación de las concentraciones molares entre **productos** y **reactivos** se representa mediante K_c , la constante de equilibrio de la reacción:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

donde $K_c = \frac{k_1}{k_2}$

Suponiendo la siguiente reacción en el equilibrio a 25 °C :



La constante de equilibrio se representa de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Consideremos ahora, la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado a una temperatura dada:



La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

La “concentración” de un sólido es constante y por lo tanto, se puede incluir dentro del valor de K_c .

Consideremos un nuevo ejemplo: la reacción de formación del dióxido de carbono en un recipiente cerrado, a una temperatura dada. Dicha reacción se representa por la siguiente ecuación





Química

La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO]}$$

Lo que se mencionó más arriba para los sólidos, se aplica también para los líquidos. Así si un líquido es un reactivo o un producto, su concentración se considera constante y no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio.

Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

- Las concentraciones de la especies reaccionantes y de los productos se expresan en molaridad (mol/L).
- La constante de equilibrio (K_c) es un valor adimensional.
- Al señalar un valor para la constante de equilibrio es necesario especificar la ecuación balanceada y la temperatura.

Predicción de la dirección de una reacción

Para las reacciones que no han alcanzado el estado de equilibrio, se puede obtener un *cociente de reacción* (Q_c), en lugar de la constante de equilibrio, *al sustituir las concentraciones en el equilibrio por las concentraciones en otro momento de la reacción en la expresión de la constante de equilibrio*.

Podemos escribir una expresión general para Q_c de la siguiente forma:

$$Q_c = \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]}$$

Por ejemplo, para la reacción de síntesis del yoduro de hidrógeno:



La expresión para Q_c sería,

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Donde las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos no son las concentraciones en el estado de equilibrio sino en cualquier otro instante.

Para determinar en qué dirección evolucionará un sistema hasta alcanzar el equilibrio, se comparan los valores de Q_c y K_c . Esto da lugar a tres posibles situaciones:



Química

➤ $Q_c > K_c$

La relación entre las concentraciones iniciales de productos y reactivos es muy grande. El valor de Q_c debe disminuir para igualar el valor de K_c ¹. Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión general para Q_c , debe aumentar la concentración de los reactivos y por ende, disminuir la concentración de los productos.

Para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos: se consumen productos y se generan reactivos.

➤ $Q_c = K_c$

Las concentraciones iniciales son concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.

➤ $Q_c < K_c$

La relación entre las concentraciones iniciales de productos y reactivos es muy pequeña. El valor de Q_c debe aumentar para igualar el valor de K_c ². Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión general para Q_c , debe aumentar la concentración de los productos y por ende, disminuir la concentración de los reactivos.

Para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los reactivos deben transformarse en productos: los reactivos se consumen y se forman los productos.

Factores que alteran el equilibrio químico

El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son **concentración, presión, volumen y temperatura**.

El Principio de Le Chatelier

Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla se conoce como *Principio de Le Chatelier* y establece que *si se perturba un sistema en equilibrio, el sistema responderá de manera de contrarrestar dicha perturbación y alcanzar un nuevo estado de equilibrio*. Se considera una *perturbación* a un cambio en la concentración, presión, volumen o temperatura del sistema que altere el estado de equilibrio.

Manteniendo fija la temperatura, el cambio de las otras condiciones llevará a que el sistema evolucione nuevamente a la condición de equilibrio que corresponde a esa temperatura. El valor de la constante de equilibrio será el mismo, ya que sólo varía con la temperatura.

Efecto de la adición o eliminación de reactivos o productos

La relación de concentraciones fuera del equilibrio se define por el cociente de reacción, Q_c .

¹ Recordar que el valor de K_c para una reacción es invariable siempre que la temperatura se mantenga constante.

² Idem nota al pie 1.



Química

Para el caso general,



La expresión de Q_c , será

$$Q_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Al adicionar o eliminar reactivos o productos variará el valor de Q_c . El sistema evolucionará para volver a la posición de equilibrio para esa temperatura.

Por lo tanto:

Si $Q_c > K_c$ el sistema evolucionará hacia la formación de reactivos.

Si $Q_c < K_c$ el sistema evolucionará hacia la formación de productos.

Si $Q_c = K_c$ el sistema se encuentra en equilibrio

Analicemos un caso en particular, la formación de dióxido de carbono



Si en el sistema en equilibrio se agrega una cierta cantidad de CO_2 (producto), el sistema evolucionará de manera de contrarrestar la perturbación sufrida. En este caso, si aumenta la concentración de CO_2 , el sistema evolucionará en el sentido que disminuya dicha concentración y de esta forma reestablecer un nuevo estado de equilibrio. La reacción que permite esto es la descomposición de CO_2 y la formación de CO y O_2 . La concentración de CO_2 disminuye mientras que las concentraciones de CO y O_2 aumentan, manteniendo el mismo valor de K_c . Por lo tanto, se dice que el sistema evolucionará hacia reactivos.

Si en el sistema en equilibrio se agrega una cierta cantidad de CO (reactivo), el sistema evolucionará de manera de contrarrestar la perturbación sufrida. En este caso, si aumenta la concentración de CO , el sistema evolucionará en el sentido que disminuya dicha concentración y de esta forma reestablecer un nuevo estado de equilibrio. La reacción que permite esto es la formación de CO_2 a partir de CO y O_2 . La concentración de CO_2 aumenta mientras que las concentraciones de CO y O_2 disminuyen, manteniendo el mismo valor de K_c . Por lo tanto, se dice que el sistema evolucionará hacia productos.

De la misma manera se puede pensar la evolución del sistema al extraer alguno de los reactivos o productos.

Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada, ya que los líquidos y sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar la ecuación $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, donde $P = (n/V) RT$, se puede advertir que P y V son inversamente proporcionales, es decir, al aumentar P disminuye V y viceversa. El término n/V indica la concentración del gas en mol/L y varía directamente con la presión.



Química

Supongamos el siguiente sistema en equilibrio:



Si aumenta la presión del sistema, éste evolucionará de manera de contrarrestar esta perturbación; disminuyendo la presión del sistema. La presión está directamente relacionada con el número de moles de gas que están presentes en el recipiente, por ende, en este caso, para bajar la presión se favorece la reacción inversa, la formación de reactivo. El número de moles disminuye y por lo tanto, también la presión.

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases y una disminución de la presión (aumento del volumen) favorece la reacción neta que aumente el número de moles de gases. Para las reacciones en las que **no cambia el número de moles de gases**, el cambio de presión (o de volumen) **no modifica la posición de equilibrio**.

Es posible modificar la presión de un sistema sin modificar el volumen, por ejemplo, añadiendo un gas inerte al sistema. En este caso al aumentar el número total de moles, aumenta la presión total del sistema. En un sistema a volumen constante el agregado de un gas inerte, aumenta la presión total, al mismo tiempo que disminuyen las fracciones molares de los gases originales pero las presiones parciales calculadas como el producto de las fracciones molares por la presión total, permanecen inalterados. Por consiguiente, **la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio**.

Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen, pueden alterar la posición de equilibrio, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura del sistema.

Por ejemplo, la formación de NO_2 es un proceso endotérmico.



y por lo tanto, la reacción inversa es exotérmica



Pero, ¿qué sucede cuando el siguiente sistema en equilibrio se calienta a volumen constante?





Química

Teniendo en cuenta el Principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura el sistema evolucionará de manera de contrarrestar dicha perturbación, o sea, favoreciendo la reacción que absorba calor y por lo tanto, disminuyendo la temperatura. En este caso, la reacción favorecida es la reacción endotérmica, es decir, la que se produce de reactivos a productos.

Si tenemos en cuenta la expresión de K_c ,

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Podemos establecer que ante un aumento de la temperatura, el sistema evolucionará de manera de disminuirla, aumentando la cantidad de producto y por lo tanto, el valor de K_c aumentará.

Puede pensarse de manera similar cuál sería el cambio en K_c al disminuir la temperatura.

Al disminuir la temperatura, el sistema evolucionará de manera de contrarrestar esta perturbación favoreciendo la reacción exotérmica (se libera calor y por ende, aumenta la temperatura). Por lo tanto, aumentará la concentración de reactivos y disminuirá la de productos con la consecuente disminución del valor de K_c .



Química

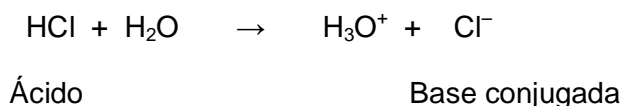
Ácidos y bases

A lo largo de la historia, muchos científicos investigaron las propiedades de los ácidos y las bases. De este modo, surgieron diferentes teorías para explicar el comportamiento de estos compuestos en solución. Las más relevantes son la Teoría de Arrhenius, la Teoría ácido/base de Brønsted y Lowry y la Teoría de Lewis.

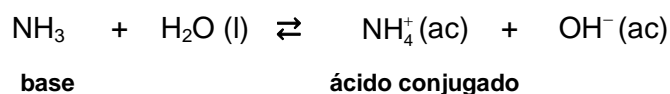
Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

Un *ácido* según Brønsted se define como una sustancia capaz de ceder un protón y una *base*, como una sustancia que puede aceptar un protón.

Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de **par ácido-base conjugado**, su estructura se diferencia en un ion hidrógeno. La base conjugada es la especie que resulta cuando el ácido pierde un ion hidrógeno.

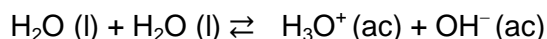


A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.



El agua como caso particular de electrolito débil

El agua es un electrolito débil que experimenta una ligera ionización.



Esta reacción se conoce como **autoionización** del agua. La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_W = \frac{[H_3O^+].[OH^-]}{[H_2O]} = 1,80 \cdot 10^{-16} \text{ a } 25,0^\circ\text{C}$$

La concentración molar del agua puede considerarse constante e igual a 55.56 M. Por lo tanto,

$$1,8 \times 10^{-16} \cdot 55,56 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$



Química

La constante de equilibrio **K_w** (K_{water}) se denomina **constante del producto iónico del agua**, y es el *producto de las concentraciones molares de los iones oxonio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-) a una temperatura determinada*.

En el agua pura, a 25 °C, las concentraciones molares de los iones oxonio e hidróxido son iguales, debido a la estequiometría de la reacción, y su valor es:

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M y } [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Por lo tanto:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = (1.0 \times 10^{-7}) (1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Las soluciones se clasifican en ácidas, básicas y neutras según los valores de las concentraciones molares de iones oxonio e hidróxido.

Siempre que las concentraciones molares de los iones oxonio e hidróxido son iguales, ($[H_3O^+] = [OH^-]$) la solución acuosa es **neutra**.

En una solución **ácida**, la concentración molar de iones oxonio es mayor que la concentración molar de iones hidróxido ($[H_3O^+] > [OH^-]$).

En una solución **básica** la concentración molar de iones hidróxido es mayor que la concentración molar de iones oxonio ($[H_3O^+] < [OH^-]$).

El pH: una forma de medir la acidez

Dado que los valores de las concentraciones de los iones H_3O^+ y OH^- generalmente son muy pequeños y, por lo tanto es difícil trabajar con ellos, el bioquímico danés Søren Sørensen propuso, en 1909, una medida más práctica denominada **pH**.

El **pH** de una solución se define como el *logaritmo decimal negativo de la concentración molar del ion hidrógeno*, en moles/L:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

El **pOH** de una solución se define como el *logaritmo decimal negativo de la concentración molar del ion hidroxilo*, en moles/L

$$pOH = -\log [OH^-]$$



Química

El signo negativo de las definiciones de pH y pOH implica que cuanto mayor es la concentración molar de H_3O^+ , más bajo es el pH y que cuanto mayor es concentración molar de OH^- , más bajo es el pOH.

Las soluciones ácidas, neutras y básicas, a 25°C, pueden identificarse por sus valores de pH y pOH, como sigue:

Soluciones ácidas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; [\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{pH} < 7.00; \text{pOH} > 7.00$$

Soluciones neutras:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{pH} = 7.00; \text{pOH} = 7.00$$

Soluciones básicas:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; [\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{pH} > 7.00; \text{pOH} < 7.00$$

A 25 °C, la escala de pH para soluciones diluidas comprende valores entre 0 y 14,00. Cabe mencionar que existen soluciones en las que los valores de pH son menores que 0 o mayores que 14,00.

Si consideramos nuevamente la constante del producto iónico del agua, K_w

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Si se aplica el logaritmo negativo en ambos lados, se obtiene:

$$-(\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

$$-(\log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-]) = 14.00$$

A partir de las definiciones de pH y de pOH se obtiene:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

Esta ecuación proporciona otra forma de expresar la relación entre la concentración de iones H_3O^+ y la concentración de iones OH^- .

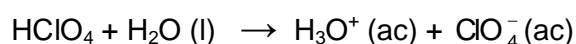
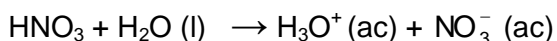
Fuerza de los ácidos y las bases

Los **ácidos fuertes**, son *electrolitos fuertes*, es decir, se ionizan por completo en agua y el proceso de ionización es *irreversible*.



Química

Las soluciones acuosas de los ácidos fuertes no contienen moléculas de ácido sin ionizar. La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos, por ejemplo: ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), ácido yodhídrico (HI); ácido nítrico (HNO₃); ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido perclórico (HClO₄). Las ecuaciones que representan el proceso de ionización de alguno de ellos son:



Los **ácidos débiles** son *electrolitos débiles*, es decir, se ionizan sólo parcialmente en agua y el proceso de ionización es *reversible*.

En el equilibrio, las soluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones oxonio, base conjugada y una pequeña cantidad iones OH⁻ provenientes de la autoionización del agua.

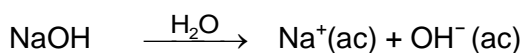
Los ácidos carboxílicos, el ácido fluorhídrico (HF), el ácido nitroso (HNO₂), el ácido sulfuroso (H₂SO₃) son ejemplos de ácidos débiles. Las ecuaciones de ionización son:



Las **bases fuertes** son *electrolitos fuertes*, es decir, se ionizan por completo en agua y el proceso de ionización es *irreversible*.

Las soluciones acuosas de las bases fuertes están formadas por moléculas de agua y los iones provenientes de la ionización de la base y del agua.

Los hidróxidos de los metales alcalinos, *Grupo 1*, y algunos de los metales alcalinos térreos, *Grupo 2*, son bases fuertes.





Química

Las **bases débiles** son *electrolitos débiles*, es decir, se ionizan sólo parcialmente en agua y el proceso de ionización es *reversible*.

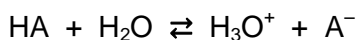
En el equilibrio, las soluciones acuosas de las bases débiles contienen una mezcla de moléculas de la base sin ionizar, de iones OH^- , del *ácido conjugado* y una pequeña cantidad iones H_3O^+ provenientes de la autoionización del agua.

El amoníaco, las aminas y las amidas son ejemplos de bases débiles.



Constante de ionización de ácidos y bases débiles

Como se ha visto, la mayoría de los ácidos y bases son electrolitos débiles que se ionizan parcialmente en agua. La ionización de un ácido monoprótico* débil, HA, en agua se representa por la ecuación:



*Se define ácido monoprótico a los que poseen un solo átomo de hidrógeno por molécula.

La expresión del del equilibrio para esta ionización:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a es la **constante de ionización del ácido**, es decir, la constante de equilibrio para la ionización de un ácido débil. (La concentración del agua se incorpora a la constante de equilibrio dando K_a constante de ionización del ácido o constante de acidez).

A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se puede medir cuantitativamente mediante K_a . Cuanto mayor es el valor de K_a , el ácido es más fuerte, en consecuencia el ácido está más ionizado y mayor es la concentración de iones H_3O^+ en el equilibrio,

La ionización de las bases débiles se analiza de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. Por ejemplo, al disolver el amoníaco se disuelve en agua, se produce la ionización parcial del mismo.



Química



La constante de equilibrio para esta ionización es:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

K_b , es la **constante de ionización básica**, es decir, la *constante de equilibrio para la ionización de una base débil*. Cuanto mayor es el valor de K_b , la base es más fuerte, en consecuencia la base está más ionizada y mayor es la concentración de iones OH^- en el equilibrio.